(19)日本四特許庁 (JP)

#### 四公公開特許公報(A)

(11)特許出版公開番号

特開2003-73602

(P2003-73602A) (43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

| (51)Int-CL' |       | 識別包号 | P I  |       | テーマコート「(参考) |
|-------------|-------|------|------|-------|-------------|
| CO9D        | 11/16 |      | COSD | 11/16 | 2C350       |
| B43K        | 7/00  |      | B43K | 7/00  | 4 J 0 3 9   |
|             | 8/02  |      |      | 8/02  | A           |
|             |       |      | •    |       | P           |

#### 審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

| (21) 出頭書号 | 特 <b>第</b> 2001-270576(P2001-270576) | (71) 出剧人 | 000108328              |
|-----------|--------------------------------------|----------|------------------------|
|           |                                      |          | ゼプラ株式会社                |
| (22)出旗日   | 平成13年9月6日(2001.9.6)                  |          | 東京都新宿区東五軒町2番9号         |
|           |                                      | (72)発明者  | 由井 選                   |
|           |                                      |          | 東京都新省区東五軒町2番9号 ゼブラ株    |
|           |                                      |          | 式会社内                   |
| ·         | •                                    | (72) 発明者 | 模弁 直樹                  |
|           | •                                    |          | 東京福朝宿区東五軒町2番9号 セプラ株    |
|           |                                      |          | 式会社内                   |
|           |                                      | (74)代製人  | 100109955              |
|           |                                      |          | <b>弁理士 如井 貞行 (外2名)</b> |
|           | •                                    |          |                        |
|           |                                      | 1        |                        |
|           |                                      | ]        | 最終質に続く                 |
|           |                                      | 1        |                        |

(54) 【発明の名称】 学配具用水性インキ及び放水性インキが充填された学配具

#### (57)【要約】

【課題】 亜硫酸系類元剤による変色用液が充填された 変色筆配具で筆記線をなぞると、そのなぞられた部分が 変色するようになる筆記録の章記具用水性インキ及び該 水性インキが充填された筆記具を提供する。

【解決手段】 亜硫酸系還元剤により消色される塩基性 染料と亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少 なくとも含むことを特徴とする筆配具用水性インキ、及 び、該筆記具用水性イン中が充填された筆記具。

## BEST AVAILABLE COPY

(2)

#### 【特許請求の範囲】

【贈求項1】 亜鞣酸系還元剤により消色される塩基性 染料と亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含むことを特徴とする筆記具用水性インキ。

1

【請求項2】 前記班硫酸系還元剤により消色される塩基性染料を0.1~10質量%含み、且つ前記亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤を0.1~10質量%含むことを特徴とする請求項1記載の筆記具用水性イン・キ。

【請求項4】 請求項3記載の水性インキが充填された 筆記具と、該筆記具に充填された水性インキに含まれる 塩基性染料を消色する亜硫酸系還元剤を含む変色用液が 充填された無配具とが、対で用いられることを特徴とす る無利用具。

【請求項5】 節記変色用液が脊色剤を含まないことを 特徴とする請求項4配載の筆記用具。

【請求項6】 前記変色用液が着色剤を含むことを特徴とする静求項4記載の筆記用具。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ボールペンやマーキングペン等の筆記具に用いられる筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具に関するものであり、更に詳しくは、筆記具用水性インキで書かれた筆記線が、変色用液を充填した変色筆記具でなぞられることにより、その筆記線を変色させることになる筆記具用水性インキと飲水性インキが充填された筆記具に係るものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、一度書いた筆記根を消色する無記 具用インキとして、特公昭54-22344号公報に開 示されたものが知られている。との筆記具用インキは、 特定の塩基性染料を著色剤として用い、との筆配具用イ ンキによって書かれた筆記線が、既確酸系還元剤を含む 被でなをられる(重ね書きする)ことにより、なぞられ た御分の筆記録の色が消えて、無色になるというもので ある。しかし、この筆記具用インキを用いて書いた文字 の特定部分を消色したくない場合でも、一般に使用して 40 いる著色剤を含む通常の筆記具用インキが完填された築 配具で筆配しない限りは望めないという不都合があっ た。

#### [00031

【発明が解決しようとする問題】そこで本発明は、一度 筆記した筆記線がなぞられると、そのなぞられた部分を 変色するが消色しない筆記具用水性インキ及び該水性インキが充填された筆記具を提供することを目的とするも のである。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】との目的を達成するために、本発明は、筆記具用水性インキが、理破膜系運元剤により消色される塩基性染料と亜硫酸系運元剤により消色されない若色剤とを少なくとも含むことを特徴とする。この際、前記無疏散系選元剤により消色される塩基性染料の設筆記具用水性インキ中での配合割合は0.1~10質量%が好ましく、前配亜硫酸系選元剤により消色されない着色剤の設筆記具用水性インキ中の配合割合は0.1~10質量%が好ましい。また本発明は、この目的を達成するため、前記水性インキが充填された筆記具と、設筆記具に充填された水性インキに含まれる塩配具と、設筆記具に充填された水性インキに含まれる塩基性染料を消色する更確酸系還元剤を含む変色用液を充填した変色筆記具とが、対にして用いられることを特徴とする。この際、前記変色用液は、着色剤を含まれる場合もあれば、含まれない場合もある。

【0005】上記壁記具用水性インキが充填されたボールペンやマーキングペン等の矩配具によって雪かれた筆記録は、無配当初には、頭硫酸系澄元剤により消色される塩基性染料の色と、亜硫酸系澄元剤により消色されない着色剤の色とが混合された色となる。そして、この筆記録の上から亜硫酸系還元剤を含む変色用液が充填された変色審記具で重ね書きすると、亜硫酸系還元剤により上記塩基性染料が最元されてその色が消え、亜硫酸系還元剤により消色されない上記着色剤の色が残って、重ね書きされた部分の単記線の色が変化することになる。【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の態様を詳細に説明する。まず、本発明の筆配具用水性イン中についての好ましい実施の態様を詳細に説明する。本 発明の筆配具用水性イン中は、亜硫酸系通元剤により消色される塩基性染料と、亜硫酸系通元剤により消色されない特色剤とを少なくとも含み、これにイオン交換水が添加される。

【0007】亜磁酸系歴元剤により消色される塩基性染 料としては、例えば、カラーインデックスナンバーで示 すと、カラーインデックス(以降C. I. と略称す 3. Basic Orange 21. C. I. Ba sic Red 13, 同14、C. I. Basic Blue 3, 問54, C. I. Basic Gree n 1 等が使用可能である。これらの染料は、所要の色彩 や色調に応じて単独または併用して使用することができ る。この亜硫酸系還元剤により消色される塩基性染料 は、本発明の奪記具用水性インキ中に、配合割合で0. 1~10質量%含まれるととが好ましい。0.1質量% より低い場合は筆記録の濃度が薄くなり、10質量%を 越えると眩暈記具用水性インキに溶解せずに沈殿する場 合やイン中粘度が上昇する等の弊害が生じてしまう。 [0008] 亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤 としては、上述した亜硫酸系還元剤により消色される塩 50 基性染料以外の塩基性染料及び顔料を用いることができ

(3)

る。ところが、酸性染料または直接染料は、亜磁酸系温 元剤によって消色されるべき塩基性染料と反応し、沈殿 を生じてしまうので使用できない。亜硫酸系通元剤によ り消色されない着色剤として使用できる塩基性染料とし ては、例えば、C. I. Basic Yellow 1 1. 同21、C. I. Basic Red 1. 問1 8、C. I. Basic Blue 7、図65等が挙 げられる。また亜硫酸系還元剤により消色されない着色 剤として使用できる顔料としては、例えば、アゾ系、フ 有機顔料、或いはマイカ、酸化チタン、金属微粉末等の 無機顔料が挙げられる。とれら亜硫酸系還元剤により消 色されない着色剤も、所要の色彩や色調に応じて単独ま たは併用して用いることができる。また亜硫酸系選元剤 により消色されない着色剤は、筆記具用水性イン中中に 配合割合で0.1~10質量%含まれることが好まし い。0. 1質量%より低い場合は識記線の濃度が薄くな り、10質量%を越えると溶解しない場合やインキ粘度 が上昇する等の弊害を生じてしまう。

【0009】本発明の鐘記具用水性インキは、従来のも 20のと同様に水(イオン交換水)を含み、その配合割合は 50~90質量%が好ましい。更に、必要に応じて、ゲル化剤、増粘剤、防腐剤、水溶性有機溶剤、防錆剤、防輸剤、除料溶解助剤、pH調整剤、固管樹脂、表面張力 顕整剤等の添加剤を併用することも可能である。

【0010】本発明の筆記具用水性インキは、従来と同様の手段により、マーキングペンやボールペン等の筆記具におけるインク収容部に収容され、そのペン先から浸出するようにして用いられる。以上、本発明の筆記具用水性インキについての好ましい実施の態様を詳細に説明30した。

【0011】次に、本発明の筆記用具についての好ましい実施の態様を詳細に説明する。本発明の筆記用具は、上述した本発明の水性イン中が充填された筆記具と、設筆記具に充填された水性イン中に含まれる塩基性染料を消色する亜酸酸系還元剤を含む変色用液が充填された変色無記具とが対にして用いられる。即ち、本発明は、亜酸酸系還元剤により消色される塩基性染料と、亜硫酸系還元剤により消色されない着色剤とを少なくとも含む難記具用水性イン中が充填された筆記具によって筆記され40た筆記観の上から、亜硫酸系還元剤を含む変色用液を充填した変色策記具で重ね書きするととで、との重ね書き

\* された筆記線の部分が変色されるのである。とこで変色 用液とは、本発明の上記水性インキが充填された鎌記具 によって筆記された筆記線を重ね書きすることによって 変色させることが可能な液体をいう。

ては、例えば、C. 1. Basic Yellow 1 【0012】本発明の上記水性インキが充填された筆記1、同21、C. 1. Basic Red 1、同1 具によって香かれた筆記線を重ね書きすることによって8、C. I. Basic Blue 7、同85等が挙 変色させることのできる変色用液は、少なくとも亜硫酸 系通元剤を含む。亜硫酸系通元剤としては、例えば、亜剤として使用できる顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクドリン系、ジオキサジン系等の 10 等の亜硫酸塩、及びチオ硫酸ナトリウム、手オ硫酸カリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩等であっ 無機顔料が挙げられる。とれら亜硫酸系還元剤により消 て、これらが用いられる。

【0013】また、変色用液には、着色剤を混合して用いることも可能である。即ち、上記の亜硫酸系選元剤を含む変色用液をマーキングペン等のインキタンクに充填した変色等記具は、筆記具用水性インキで香かれた筆記線に乗れ書きされるようにして用いられるが、この変色用液の充填の限に、併せて着色剤をそのインキタンクに充填することもできる。この着色剤を混合した変色用液の充填された変色筆記具を用いて、本発明の上記筆記具用水性インキを充填した壁記具により書かれた筆記線の上から重ね書きした場合には、始めに書いた筆記線が変色するだけでなく、併せて充填された着色剤による着色のマーキングがなされることともなり、更なる強調効果が発揮されるようになる。

【0014】変色用液に混合される着色剤としては、上述した壁破酸系型元剤によって消色される塩基性染料以外の着色剤であれば、特に限定されることでなく、用いることができる。従って、酸性染料、直接染料等の染

料、或いは有機類料、無機類料等を用いるととができる。そして、とれらのうち二種類以上の着色剤を組み合わせて使用してもよいことはいうまでもない。但し、本 発明の上記鐘記具用水性インキの変色後の色よりも薄い 色を呈する着色剤を用いるととが好ましい。

[0015]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 する。まず、以下に示す実施例1~3は、本発明の無記 具用水性インキ及び設水性インキが充填された筆記具に 係るものである。

40 (実施例1) 【表1】

| インキ原料                  | (質量%) |
|------------------------|-------|
| C. I. Basic Red 13     | 5. 0  |
| (保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料) |       |
| C. 1. Basic Blue 7     | 5.0   |
| (保土谷化学工業株式会社製、青色塩基性染料) |       |
| イオン交換水                 | 69.9  |
| グリセリン                  | 20.0  |

特別2003-73602 (4) デルトップ 0.1 (武田葉品工製株式会社製、防腐剤、商品名)

上記表1に示した割合で配合した原料を撹拌機を用いて 撹拌混合し、マーキングペン用禁色水性インキを得た。 次に、市販されている通常の直液式水性マーキングペン (蛍光スパーキー)、ゼブラ株式会社製、商品名) と同 様に、ポリプロピレン製インキタンクに上記水性インキャ \*を充填した後、バルブ担込みとともに先口を嵌着し、先 口にポリエステル製繊維束ペン先を組込み、インキタン クを常圧にして、水性マーキングペンを作製した。 【0016】(実施例2)

【表2】

| インキ原料                  | (質量%) |
|------------------------|-------|
| C. I. Basic Green 1    | 3. 0  |
| (保土谷化学工業株式会社製、緑色塩基性染料) |       |
| C. I. Basic Orange 21  | 1. 0  |
| (保土谷化学工業株式会社製、橙色塩基性染料) |       |
| C. I. Basic Red 1      | 1.5   |
| (保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料) |       |
| イオン交換水                 | 74.4  |
| グリセリン                  | 20.0  |
| <u> デルトップ</u>          | 0. 1  |

上記表2に示した割合で配合した原料を撹拌機を用いて ※し、との後、イン中誘導用ポリエステル線権東芯を組込 撹拌混合し、ボールペン用黒色水性インキを得た。との 20 み、この組込み後に転写ボールが抱持されたステンレス 水性インキを、市販されている通常の水性ボールペン チップを装填し、水性ボールペンを作製した。 (Be-109、ゼブラ株式会社製、商品名)と同様 【0017】(実施例3) に、軸筒本体に組込むポリエステル製線推東中線に充填※ 【表3】

| イン中原料                  | (質量%)       |
|------------------------|-------------|
| C. I. Basic Blue 54    | 8. 0        |
| (保土谷化学工築株式会社製、青色塩基性染   | 料)          |
| Hostafine Yellow HR    | 15.0        |
| (クラリアントジャパン株式会社製、橙色顔料3 | 5%水分數体)     |
| イオン交換水                 | 56.4        |
| グリセリン                  | 20.0        |
| キサンタンガム                | Q. 5·       |
| デルトップ                  | <b>0</b> 1. |

上記表3 に示した割合で配合した原料をディゾルバーを 用いて撹拌混合し、ボールペン用黒色ゲルインキを得 た。得られたゲルインキの粘度は、110mPa·s (2) 5℃、剪断速度:150s<sup>-1</sup>)であった。得られたゲ ルインキを市販されている通常のゲル式水性ボールベン (ゼプラBW-100、ステンレスボールチップ径0. 7㎜) と同様に、ポリプロピレン製リフィールにインキ★40

★を充填し、尾部よりインキ追従体を注入した上で、適心 機により1960m・s-\* (200G)の遠心力にて 脱泡し、とのリフィールが軸向に装填されることにより ゲル式水性ボールペンを作製した。 [0018] (比较例1)

/ \* . - h tenter

| インギ原科                  | ()與重%) |   |
|------------------------|--------|---|
| C. 1. Basic Red 1      | 4.0    |   |
| (保土谷化学工業株式会社製、赤色塩基性染料) |        |   |
| C. 1. Basic Blue 7     | 3.0    | • |
| (保土谷化学工業株式会社製、青色塩基性染料) |        |   |
| C. I. Basic Yellow 21  | 3. 0   |   |
| (保土谷化学工業株式会社製、賞色塩基性染料) |        |   |
| イオン交換水                 | 89.9   |   |
| グリセリン                  | 20.Q·  |   |

【表4】

(5)

特別2003-79802

7 デルトップ

8 0.

上記表4 に示した割合で配合した原料を撹拌機を用いて **技**枠混合し、マーキングペン用黒色水性インキを得た。 このインキを実施例1と同様にして水性マーキングペン を作製した。

【0019】次に示す実施例4、5は、本発明の筆記具\*

\*によって書かれた筆記線を重ね書きすることによって交 色させる変色用液が充填される変色筆記具に係るもので ある。

(実施例4)

【表5】

| <b>交色用液原料</b>   | (質量%) |
|-----------------|-------|
| <b>亜碇酸ナトリウム</b> | 20.0  |
| <b>炭酸カリウム</b>   | 5. 0  |
| イオン交換水          | 74. 9 |
| デルトップ           | 0. 1  |

上記表5 に示した勘合で配合した原料を撹拌機を用いて 撹拌混合し、変色用液を得た。この変色用液を市販され ている通常の直液式水性マーキングペン(蛍光スパーキ - 1、ピブラ株式会社製、商品名)と同様に、ポリブロ ビレン製インキタンクに充填した後、パルブ組込みとと もに先□を嵌着し、との先□にポリエステル製機推束ペ ン先を装着し、インキタンクを常圧にすることによって 発明の水性インキを用いた筆記具で含いた筆記線の上か ら重ね書きするするととで、その筆記線を変色させると とが可能な筆記具をいう。

【0020】(実施例5) C. I. Basic Red l (BASF Japan株式会社製、赤色染料)を※

※ 0. 2 質量%添加して、その分イオン交換水を減じた以 外は、上述した変色雑記具の変色用液と同じ原料を用い て、上述した変色無記具と同様とするマーキング機能付 き変色筆配具を作製した。

【0021】(試験方法)上述した実施例1~3及び比 較例 1 に基づいて作製された各筆記具を用いて、乾式 P PC用紙(王子製紙株式会社製、商品名)に子書きで筆 変色筆記具を作製した。ととで「変色筆記具」とは、本 20 記した後、上述した実施例4.5に善づいて作製した変 色筆記具、マーキング機能付き変色筆記具(変色用液に マーキング機能を要するために着色剤が含まれたもの) を夫々用いて眩篥記線上に重ね番きし、変色の具合を調 べた。その結果を表6に示す。

【表6】

|      | 等記線の色 | 変色拳記具で重ね書きし、<br>変色した後の筆記線の色 | マーキング機能付き変色<br>年配具で賞ね得きし、<br>変色した後の筆記様の色* |
|------|-------|-----------------------------|---|
| 実施例1 | 紫色    | 青色                          | 青色  |
| 実施例2 | 黑色    | 赤色                          | 赤色  |
| 実施例3 | 黒色    | 橙色                          | 橙色  |
| 比較例1 | 黒色    | 黒色                          | 黒色  |

◆いずれにおいても、筆記録の周りにマーキングの色として質色が認められた。

【0022】表6の結果から明らかなとおり、本発明の 筆記具用水性イン中を用いたベンで筆記した場合、それ らの確記線の上から変色筆記具成いはマーキング機能付 き変色変記具で重ね書きすると、いずれにおいても変色 が認められた。一方、比較例においては、変色筆記具成 40 具を別の色の筆記具に持ち替えたり、或いは筆配後に色 いはマーキング機能付き変色筆記具で重ね書きしても、 変色は認められず、元の筆記録の色のままであった。 [0023]

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の 筆記具用水性インキは、これを充填した筆配具で筆配し た後、その筆記録の上から変色筆記具による亜硫酸系遺 元剤を含む変色用液で重ね書きすると変色するので、文 章等の特定の部分を強調させたいときにこの変色機能を 用いることができる。この際、変色用液に着色剤が混合 されていれば、その着色剤によるマーキング機能付加の 50

着色効果も相まって、変色用液で重ね書きされた部分 は、更に強く強調されることとなる。ところで、本発明 は、筆記具用水性インキが充填された筆記具で筆記すれ ば、筆記線の色を変更したいときでも、筆記途中で筆記 を変更させたい部分を何らかの方法で消したりする等の 必要がないので、手間や時間を省くことができる。更に は、特に、筆記具用水性インキが濃い色であって、変色 後の色が比較的薄い色である場合、部分的に筆配線を変 色させた後、その変色後の色と同色の半透明シートを無 記線に被せれば、変色部分のみが消えて見えなくなるた め、例えばノートに筆記した文章の暗記等に利用すると とができ、新しい学習方法を提供することができること

(6)

特開2003-79602

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C350 CA03 CA04 NA18 NA19 4J039 BA06 BA13 BA18 BA20 BA35 BC39 BC50 BC53 BC60 BC69 BE01 BE05 BE33 CA03 CA06 EA29 GA26 GA27

(19) JAPAN PATENT BUREAU (JP)

(11) Publication No.: 2003-73602

(P2003-73602A)

#### (12) OFFICIAL GAZETTE LAID-OPEN PATENT (A)

(43) Date of laying open: 3/12/2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

ID Code:

FI:

Theme code (ref.)

C 09 D 11/16 B 43 K 7/00

C09D 11/16

2C350 4J039

8/02

B43K 7/00 8/02

F

Request for exam.: None No. of Claims: 6 OL (Total of 6 pages)

(21) Application No.: 2001-270576 (P2001-270-

(71) Applicant:

000108328

576)

ZEBRA K. K.

2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to

(22) Date of Application: 9/6/2001

(72) Inventor:

T. YUE

c/o Zebra K.K.

2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to

(72) Inventor:

N. SAKURAI

c/o Zebra K.K.

2-9, Higashi Gokencho, Shintuku-ku, Tokyo-to

(74) Agent:

100109955

S. HOSOE, Patent Agent

(and 2 others)

Continued on the last page.

Title: WATER-BASED INK FOR A WRITING IMPLEMENT AND A WRITING IMPLEMENT (54) FILLED WITH THE SAME

#### (57) Abstract:

#### Issues:

To offer water-based ink for a writing implement, the traced part of which changes color when the written line is traced with a color-changing writing implement filled with a color-changing liquid of sulfurous-acid-based reducing agent, and a writing implement filled with such water-based ink.

#### Solution means:

Water-based ink for a writing implement that contains at least both a basic dyes, erasable with a sulfurous-acid-based reducing agent, and a color agent non-erasable with the reducing agent, and a writing implement filled with the said water-based ink.

#### PATENT CLAIMS

#### Claim 1:

Water-based ink for a writing implement that contains at least a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and a coloring agent non-erasable with a sulfurous acid reducing agent.

#### Claim 2:

Water-based ink of Claim 1 that contains 0.1-10 weight % of basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and 0.1-10 weight % of coloring agent non-erasable with a sulfurous acid reducing agent.

#### Claim 3:

Writing implement filled with the water-based ink of Claim 1 or Claim 2.

#### Claim 4:

Writing implement characterized by the paired use of a writing implement filled with the water-based ink of Claim 3 and a writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye contained in the water-based ink filled in the said writing implement.

#### Claim 5:

Writing implement of Claim 4 in which the color-changing fluid does not contain a coloring agent.

#### Claim 6:

Writing implement of Claim 4 in which the color-changing fluid contains a coloring agent.

#### **DETAILED EXPLANATION**

#### [0001]

#### Area of technology of the invention:

This invention relates to a water-based ink used in a writing implement, such as a ballpoint pen or marker pen, etc., and a writing implement filled with the said water-based ink and, further in detail, it relates to the water-based ink, the written line of which is discolored when it is traced with a color-changing writing implement filled with a color-changing fluid and it relates to a writing implement filled with the said water-based ink.

#### [0002]

#### Conventional technology:

Conventionally, Patent S54-22344 discloses an ink for writing that erases the once written line. This writing ink uses a specific basic dye as its coloring agent and the color of the written line, written with the said writing ink is erased when the line is traced (written over) by a fluid that contains a sulfurous acid reducing agent. However, even when a specific part of the letter written with the said writing ink is not to be erased, such objective cannot be achieved unless a writing implement, filled with normal writing ink that contains a coloring agent of general use, is used for writing.

#### [0003] .

#### Problem to be solved:

Therefore, the purpose of this invention is to offer a water-based ink, the once written line of which discolors but cannot be erased when it is traced, and a writing implement filled with the said writing water-based ink.

#### [0004]

#### Solution means:

In order to achieve the said objective, the water-based ink of this invention contains at least one basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and a coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent. In this case, 0.1-10 weight % compounding of a basic dye, which is erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink is preferable and 0.1-10 weight % compounding of a coloring agent, which is non-erasable with a sulfurous acid reducing agent is preferable. Also, in this invention, for achievement of the said objective, a writing implement filled with the said water-based ink and a color-changing writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye contained in the water-based ink, are used as a pair. In this case, the said color-changing fluid either contains a coloring agent or does not contain it.

#### [0005]

A line written with a writing implement such as a ballpoint pen or marker pen, etc., filled with the said water-based ink, has the color which results when the color of the basic dye, erasable with a sulfurous acid reducing agent, and the color of the coloring agent, not erasable with a sulfurous acid reducing agent, are mixed in the beginning of the writing. When the color-changing writing implement filled with a color-changing fluid containing a sulfurous acid reducing agent is used to trace the written line, the basic dye is reduced by the sulfurous acid reducing agent and its color is erased, while the color of the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent remains, so that the color of the traced written line is changed.

#### [0006]

#### Practical Example:

The preferred mode of this invention is detailed below.

The water-based ink of this invention contains at least a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent and ion-exchanged water is added to it.

#### [0007]

The basic dye, erasable with a sulfurous acid reducing agent, can be, for example, Basic Orange 21, C.I. Basic Red 13, ditto 14, C.I. Basic Blue 3, ditto 54, C.I. Basic Green 1, etc., given with the color index number (C.I. hereafter). These dyes can be used alone or in a mixture, depending on the color and tone required. Compounding 0.1-10 weight % of a basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink of this invention is preferred. When this is less than 0.1 weight %, the darkness of the written line is low and when it is more than 10 weight %, it does not dissolve in the water-based ink and it can precipitate or it increase the viscosity of the ink.

#### [8000]

The coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be a basic dye and pigment other than the abovementioned basic dye that is erasable with a sulfurous acid reducing agent. However, an acidic dye or direct dye reacts with the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent and precipitates, so these cannot be used. The basic dye that can be used as the basic dye not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be, for example, C.I.

Basic Yellow 11, Basic Yellow 21, C. I. Basic Red 1, Basic Red 18, C.I. Basic Blue 7, Basic Blue 65, etc. The pigment that can be used as the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent can be, for example, an organic pigment having an azo group, phthalocyanine group, quinacridine group, dioxazine group, etc. or an inorganic pigment such as titanium oxide or metal powder, etc. These coloring agents not erasable with a sulfurous acid reducing agent, can also be used singly or as a mixture of two or more. The 0.1-10 weight % compounding of the coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent in the water-based ink is preferable. When it is less than 0.1 weight %, the darkness of the written line is low and when it is more than 10 weight %, it increases the viscosity of the ink.

#### [0009]

The water-based ink of this invention contains water (ion-exchanged water) similarly to the conventional one and 50-90 weight % compounding is preferable. In addition, an additive, such as a gelling agent, thickener, antiseptic, water-soluble organic solvent, anticorrosion agent, dye dissolution assisting agent, pH adjuster, fixing resin, surfactant, etc., can be added, if needed.

#### [0010]

The water-based ink of this invention is stored in a writing implement by a means similar to the conventional, in a ballpoint pen or marker pen, and it is discharged from the nib.

#### [0011]

Next, the writing implement of this invention is explained in detail.

A writing implement filled with the water-based ink of this invention and a writing implement filled with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent that erases the basic dye of the water-based ink are used as a pair in this invention. That is, the color-changing fluid containing a sulfurous acid reducing agent is used to trace over a line written by the writing implement filled with water-based ink that contains at least a coloring agent not erasable with a sulfurous acid reducing agent and the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent in order to change the color of the written line. Here, the color-changing fluid is a fluid that can change the color of the written line when it is traced over the written line written by the writing implement filled with the said water-based ink.

#### [0012]

The color-changing fluid that changes the color of a line written by the writing implement filled with the water-based ink of this invention, by tracing the implement over the written line, contains at least one sulfurous acid reducing agent. The sulfurous acid reducing agent can be, for example, a sulfite, such as sodium sulfite, potassium sulfite, ammonium sulfite, a thiosulfate, such as sodium thiosulfate, potassium thiosulfate, ammonium thiosulfate, etc.

#### [0013]

The color-changing fluid can be used mixed with a coloring agent. That is, the color-changing writing implement, such as a marker pen, etc., filled with color-changing fluid that contains the said sulfurous acid reducing agent, is used to trace over the written line, but a coloring agent can be filled in such implement when the color-changing fluid is filled in the said implement. When the implement filled with the color-changing fluid mixed with the coloring agent is used to trace over the written line, not only the initial written line changes color, but also the coloring agent filled additionally adds color for an enhancement effect.

#### [0014]

The coloring agent mixed with the color-changing fluid can be any coloring agent other than the basic dye erasable with a sulfurous acid reducing agent. Therefore, an acidic dye, direct dye, etc., or organic pigment or inorganic pigment, etc., can be used. Two or more of these can be used in combination. However, use of a coloring agent that is fainter than the discolored water-based ink of this invention is preferable.

#### [0015]

This invention is detailed further below with the aid of practical examples. Practical Examples 1-3 relate to the water-based ink and writing implement filled with the said ink of this invention.

#### Practical Example 1:

Table 1

| {PRIVATE }ink material   | (weight %) |
|--|------------|
| C.I. Basic Red 13 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)       | 5.0        |
| C.I. Basic Blue 7 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)      | 5.0        |
| ion-exchanged water  | 69.9       |
| glycerol   | 20.0       |
| DELTOP (tradename of antiseptic made by TAKEDA YAKUHIN KOGYO K.K.) | 0.1        |

Material compounded at the above ratio is stirred into black water-based ink for ballpoint pens and thereafter the ink guiding polyester fiber core is assembled and a stainless steel tip is mounted, to produce a water-based ink ballpoint pen.

#### [0016]

#### Practical Example 2:

Table 2

| {PRIVATE }ink material   | (weight %) |
|--|------------|
| C.I. Basic Green 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. green basic dye)    | 3.0        |
| C.I. Basic Orange 21 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. orange basic dye) | 1.0        |
| C.I. Basic Red 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)        | 1.5        |
| ion-exchanged water  | 74.4       |
| glycerol   | 20.0       |
| DELTOP   | 0.1        |

The material compounded at the above ratio is stirred into black water-based ink for ballpoint pens. This water-based ink is filled in a polyester fiber cotton in a pen body similar to a normal commercial ballpoint pen (Be-109, ZEBRA K.K. trade mark) and thereafter the ink-guiding polyester fiber core is assembled and a stainless steel tip is mounted to produce a water-based ink ballpoint pen.

# [0017] Practical Example 3:

#### Table 3

| {PRIVATE }ink material  | (weight %) |
|---|------------|
| C.I. Basic Blue 54 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)                  | 8.0        |
| Hostafine Yellow HR (Clariant-Japan K.K. orange pigment 35% aqueous dispersion) | 15.0       |
| ion-exchanged water   | 56.4       |
| glycerol  | 20.0       |
| xanthan gum   | 0.5        |
| DELTOP  | 0.1        |

Material compounded as in Table 3 is stirred using a dissolver [sic] to obtain black gel ink for ballpoint pens. The viscosity of the produced gel ink was 110 mPa·s (25°C, shearing rate: 150 s<sup>-1</sup>). The gel ink is filled in polypropylene refill, similarly to normal commercial gel-ink-type water-based ink ballpoint pens (ZEBRA BW-100, 0.7 mm stainless steel ball tip) and an ink follower is put in from the back part, is defoamed with 1960 m·s<sup>-2</sup> (200 G) centrifugal force and this refill is put in the pen body to produce a gel-type water-based ink ballpoint pen.

#### [0018]

#### Comparison Example 1:

Table 4

| {PRIVATE }ink material   | (weight %) |
|--|------------|
| C.I. Basic Red 1 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. red basic dye)        | 4.0        |
| C.I. Basic Blue 7 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. blue basic dye)      | 3.0        |
| C.I. Basic Yellow 21 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K. yellow basic dye) | 3.0        |
| ion-exchanged water  | 69.9       |
| glycerol   | 20.0       |
| DELTOP   | 0.1        |

The material compounded in Table 4 is stirred to obtain black water-based ink for marker pens. This ink is processed similar to Practical Example 1 to prepare a water-based ink marker pen.

#### [0019]

Below, Practical Examples 4 and 5 relate to a color-changing writing implement filled with color-changing fluid that changes color by tracing over the written line.

#### Practical Example 4:

Table 5

| {PRIVATE } material of color-changing fluid | (weight %) |
|---|------------|
| sodium sulfite                              | 20.0       |
| potassium carbonate                         | 5.0        |
| ion-exchanged water                         | 74.9       |
| DELTOP                                      | 0.1        |

The material compounded in Table 5 is stirred to obtain color-changing fluid. This fluid is filled in a polypropylene ink tank, similar to the normal direct fluid-type water-based ink marker pen (fluorescent Sparky-1, ZEBRA K.K. trade mark) and the valve and tip are mounted. A polyester fiber pen tip is mounted onto the said tip and the ink tank is kept at normal pressure to produce a color-changing writing implement. Here, the (color-changing writing implement) is a writing implement which can change the color of a written line written with the water-based ink of this invention by tracing over the said written line.

#### [0020]

#### Practical Example 5:

A color-changing writing implement with marking function was produced by using the same color-changing fluid of the above color-changing writing implement, except addition of 0.2 weight % of C.I. Basic Red 1 (BASF Japan K.K. red dye) and the ion-exchanged water was decreased by that much.

#### [0021]

#### Test Method: .

The writing implements of Practical Examples 1-3 and Comparison Example 1 are used to handwrite on dry PPC paper (OJI SEISHI K.K. trademark) and the written lines are traced over with a color-changing writing implement and a color-changing writing implement with marking function (having a coloring agent for the marking function added to the color-changing fluid) of Practical Examples 4 and 5 to check the color change. The result is shown in Table 6.

#### Table 6:

| {PRIVATE }              | color of the<br>written line | color of the written line after tracing over with a color-changing implement | color of the written line after<br>tracing over with a color-<br>changing implement with a<br>marking function |
|-------------------------|------------------------------|--|--|
| Practical Example 1     | purple                       | blue   | blue   |
| Practical Example 2     | black                        | red  | red  |
| Practical Example 3     | black                        | orange   | orange   |
| Comparison<br>Example 1 | black                        | black  | black  |

<sup>\*</sup>In all cases, a yellow marking color was noted around the written line.

#### [0022]

As is clear in Table 6, a color change is evident when the line written with the water-based ink of this invention is traced over with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent, so that this color-changing function can be used to emphasize a specific part of the paragraph, etc. On the other hand, in the Comparison Example, a color change did not occur even after tracing-over with a color-changing writing implement with marking function and the original color of the written line remains.

#### [0023]

#### Effect of the invention:

As explained above, the written line of the water-based ink of this invention changes its color when it is traced over with a color-changing fluid that contains a sulfurous acid reducing agent, so that this color-changing function can be used to emphasize a specific part of a paragraph, etc. At such time, if the color-changing fluid is mixed with a coloring agent, the marking function of the said coloring agent is added to further emphasize the traced-over part.

Incidentally, with the writing implement of this invention, filled with the water-based ink of this invention, the implements need not be switched, even if the color of the written line needs to be changed, nor the written line need not be erased, therefore time and work can be saved.

Especially, if the water-based ink is a dark color and the color after color change is relatively faint, only the color-changed part is erased when the written line is partially color-changed, so that when a semitransparent sheet of the same color as the color-changed color is placed over the color-changed written line, this can be used for memory retention, etc., and a new learning method can be offered.

#### Continuation of front page:

F-term (ref.):

2C350 GA03 GA04 NA18 NA19 4J039 BA06 BA13 BA18 BA20 BA35 BC39 BC50 BC53 BC60 BC69 BE01 BE05 BE33 CA03 CA06 EA29 GA26 GA27

#### 

Ink composition for aqueous ballpoint pen, contains a leuco dye, color developer and color extinction agent which can erase by solvent or heating without sedimentation of colorant, keeping satisfied density of written line

Patent Assignee: ZEBRA CO LTD

#### **Patent Family**

| Patent Number Kin | Date     | Application Number | Kind | Date     | Week   | Туре |
|-------------------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 2001247807 A   | 20010914 | JP 2000249544      | A    | 20000821 | 200211 | В    |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 99374187 A ( 19991228)

#### **Patent Details**

| Patent        | Kind | Language Pa | age | Main IPC    | Filing Notes |
|---------------|------|-------------|-----|-------------|--------------|
| JP 2001247807 | Α    | 12          | 2   | C09D-011/18 |              |

#### Abstract:

JP 2001247807 A

NOVELTY An ink composition for aqueous ballpoint pen contains a leuco dye, color developer and color extinction agent written matter by which can be erased by applying solvent or heating, without sedimentation of colorant keeping satisfied density of written line and showing color extinction effect.

DETAILED DESCRIPTION An ink composition for aqueous ballpoint pen written matter, which can be erased by applying solvent and/or heating, contains a microcapsule containing leuco dye, color developer and color extinction agent; or a fine particle containing leuco dye, color developer and color extinction agent, resin, and at least water and gelling agent.

The composition has an ink viscosity at a share rate of 150 s-1 at 25 degrees C of 20-300 mPa and non-Newtonian viscosity index of 0.10-0.65 wherein the non-Newtonian viscosity index is n in the equation:

eta=kDn-1

n=0-1;

eta=viscosity (Pa);

D=share rate (s-1); and

k-non-Newtonian viscosity coefficient.

USE The ink composition is useful in writing tools such as ballpoint pens, etc (claimed).

Page 2 of 2

ADVANTAGE Written matter by the ink composition is erased by solvent or heating (claimed).

pp; 12 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index © 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 14257155

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |
|---|
| ☐ BLACK BORDERS   |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES                                 |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING   |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING                                  |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES   |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS                                  |
| GRAY SCALE DOCUMENTS  |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT                                   |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY                 |
| Потигр  |

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.